

DERWENT-ACC-NO: 2000-218242

DERWENT-WEEK: 200066

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: One pack epoxy resin adhesive compositions for concrete, wood and metal constructional materials - containing ketimine cpd. and cpd eliminating alcohol moiety on hydrolysis

PATENT-ASSIGNEE: YOKOHAMA RUBBER CO LTD[YOKO]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0218866 (August 3, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000044914 A	February 15, 2000	N/A	009	C09J 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000044914A	N/A	<u>1998JP-0218866</u>	August 3, 1998

INT-CL (IPC): C08G059/40, C09J163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000044914A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A one pack epoxy resin adhesive composition contains: (1)100 weight parts (pbw) of an epoxy resin bearing at least two epoxy groups; (2)a ketimine compound bearing at least two ketimine groups; and (c)1-30 pbw of a hydrolysable substance with a molecular weight of up to 500 eliminating at least one 1-5C alcohol molecule by hydrolysis reaction. DETAILED DESCRIPTION - The amount of the ketimine compound in the adhesive composition is 0.5-2

equivalent of imino group in the ketimine compound per equivalent of epoxy group in the epoxy resin. An INDEPENDENT CLAIM is also included for one pack epoxy resin adhesive compositions consisting of 100 pbw (1), (2') a ketimine compound synthesised from a ketone with at least one of the carbon atoms at alpha -positions being a tertiary carbon atom at an equivalent ratio of imino group/epoxy group in the epoxy resin of 0.5-2/1 and 1-30 pbw (3) (sic) and/or 0.1-10 pbw (4) a metal soap consisting of 4-12C organic acid containing a Gp. 7A to 5B transition metal.

USE - The one pack epoxy resin adhesive compositions are useful for concrete, wood and metals in construction and civil engineering fields.

ADVANTAGE - The one pack epoxy resin adhesive compositions have excellent storage stability, structural strength and adhesiveness development properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ONE PACK EPOXY RESIN ADHESIVE COMPOSITION
CONCRETE WOOD METAL

CONSTRUCTION MATERIAL CONTAIN KETIMINE COMPOUND
COMPOUND ELIMINATE
ALCOHOL MOIETY HYDROLYSIS

DERWENT-CLASS: A21 A81 G03

CPI-CODES: A05-A01E1; A08-D; A12-A05C; G03-B02E2;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1278U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q6644*R ; B9999 B3532 B3372 ; B9999 B4091*R
B3838 B3747 ; B9999 B3747*R ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; Q9999 Q7001
Q6995 ; Q9999 Q6995*R ; K9994 K9483 ; K9552 K9483 ; K9609 K9483

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-066924

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44914

(P2000-44914A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 163/00
// C 0 8 G 59/40

識別記号

F I
C 0 9 J 163/00
C 0 8 G 59/40

マークド*(参考)
4 J 0 3 6
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-218866

(22)出願日 平成10年8月3日(1998.8.3)

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 小谷 洋

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

(72)発明者 武田 敏充

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一液エポキシ樹脂接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】エポキシ樹脂本来の構造強度を発現し、貯蔵安定性、接着発現性に優れる一液エポキシ樹脂接着組成物を提供することである。

【解決手段】少なくとも、以下に記載の成分を含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物：

(1)分子内に少なくとも2個のエポキシ基を持つエポキシ樹脂100重量部

(2)分子内に少なくとも2個のケチミン基を持つケチミン化合物を、前記エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対しイミノ基として0.5~2当量

(3)少なくとも1個の炭素数1~5のアルコール分子を加水分解反応により放出する分子量500以下の加水分解性物質1~30重量部。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、以下に記載の成分を含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物：

(1) 分子内に少なくとも2個のエポキシ基を持つエポキシ樹脂100重量部

(2) 分子内に少なくとも2個のケチミン基を持つケチミン化合物を、前記エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対しイミノ基として0.5～2当量

(3) 少なくとも1個の炭素数1～5のアルコール分子を加水分解反応により放出する分子量500以下の加水分解性物質1～30重量部。

【請求項2】前記ケチミン化合物が、 α 位に置換基を有するケトンと、 α 位がメチレンであるアミノ基を分子内に少なくとも2個以上有するポリアミンとを反応させて得られるケチミン化合物である請求項1に記載の一液エポキシ樹脂接着剤組成物。

【請求項3】さらに、前記エポキシ樹脂100重量部に対し、

(4) 分子中に7A族から5B族までの遷移金属を含む炭素数4～12の有機酸からなる金属石鹼を0.1～10重量部

含有する請求項2に記載の一液エポキシ樹脂接着剤組成物。

【請求項4】少なくとも、以下に記載の成分を含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物：

(1) 分子内に少なくとも2個のエポキシ基を持つエポキシ樹脂100重量部

(2) α 位の炭素原子の少なくとも1個が3級炭素原子であるケトンから合成されるケチミン化合物を、前記エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対しイミノ基として0.5～2当量

(3) 少なくとも1個の炭素数1～5のアルコール分子を加水分解反応により放出する分子量500以下の加水分解性物質1～30重量部、および/または、分子中に7A族から5B族までの遷移金属を含む炭素数4～12の有機酸からなる金属石鹼を0.1～10重量部

含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貯蔵安定性、接着発現性に優れる一液エポキシ樹脂接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、常温硬化型一液エポキシ樹脂で実用化されているものとしては、変性シリコーン樹脂を含有するものがある。しかし、このエポキシ樹脂の硬化物は弾性体でシーリング材等の用途には用いられるものの、エポキシ樹脂の硬化物本来の構造強度が出ないため、土木建築等の構造強度を必要とする用途には使えない。一方、潜在性硬化剤としてケチミン化合物を用いた常温硬化型一液エポキシ樹脂が提案されている。しか

2

し、従来のケチミン化合物を潜在性硬化剤として含有するエポキシ樹脂は、構造強度は十分であるものの、貯蔵安定性が悪く、実用化できる常温硬化型一液エポキシ樹脂はない。潜在性硬化剤として立体障害を持つ特定構造のケチミン化合物を用いることが提案されている。このエポキシ樹脂では、貯蔵安定性は向上するものの、接着発現速度が小さいという問題がある。そこで、エポキシ樹脂本来の構造強度を発現し、さらに、貯蔵安定性、接着発現性に優れる常温硬化型一液エポキシ樹脂の開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エポキシ樹脂本来の構造強度を発現し、貯蔵安定性、接着発現性に優れる一液エポキシ樹脂接着剤組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、少なくとも、以下に記載の成分を含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物を提供する：

(1) 分子内に少なくとも2個のエポキシ基を持つエポキシ樹脂100重量部

(2) 分子内に少なくとも2個のケチミン基を持つケチミン化合物を、前記エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対しイミノ基として0.5～2当量

(3) 少なくとも1個の炭素数1～5のアルコール分子を加水分解反応により放出する分子量500以下の加水分解性物質1～30重量部。

【0005】前記ケチミン化合物が、 α 位に置換基を有するケトンと、 α 位がメチレンであるアミノ基を分子内に少なくとも2個以上有するポリアミンとを反応させて得られるケチミン化合物であるのが好ましい。

【0006】本発明は、また、さらに、前記エポキシ樹脂100重量部に対し、

(4) 分子中に7A族から5B族までの遷移金属を含む炭素数4～12の有機酸からなる金属石鹼を0.1～10重量部

含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物を提供する。

【0007】さらに、本発明は、少なくとも、以下に記載の成分を含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物を提供する：

(1) 分子内に少なくとも2個のエポキシ基を持つエポキシ樹脂100重量部

(2) α 位の炭素原子の少なくとも1個が3級炭素原子であるケトンから合成されるケチミン化合物を、前記エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対しイミノ基として0.5～2当量

(3) 少なくとも1個の炭素数1～5のアルコール分子を加水分解反応により放出する分子量500以下の加水分解性物質1～30重量部、および/または、分子中に7A族から5B族までの遷移金属を含む炭素数4～12

50 50

3

の有機酸からなる金属石鹼を0.1~10重量部含有する一液エポキシ樹脂接着剤組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一液エポキシ樹脂接着剤組成物（以下、本発明の組成物とも記す）を詳細に説明する。本発明の組成物は、エポキシ樹脂に、潜在性硬化剤としてケチミン化合物を含有し、優れた貯蔵安定性を有しつつ、接着発現速度を高めるために、さらに、特定の化合物、すなわち、特定の有機酸金属石鹼、および／または、特定の加水分解性物質を含有するエポキシ樹脂組成物である。但し、用いる上記特定の化合物によって、併用できるケチミン化合物の構造が異なる。

【0009】すなわち、特定の加水分解性物質を用いる場合は、ケチミン化合物の構造は特に限定されず従来公知のケチミン化合物と併用することができる。ケチミン化合物は、 α 位の炭素原子が1、2、3級のケトンのいずれから合成されるケチミン化合物でもよい。特定の加水分解性物質と特定の有機酸金属石鹼を併用する場合は、ケチミン化合物は、 α 位が2級もしくは3級炭素のケトンから合成されるケチミン化合物を用いるのが好適である。特定の加水分解性物質のみでもエポキシ樹脂接着剤組成物の貯蔵安定性、接着発現性は向上するが、さらに特定の有機酸金属石鹼を含有することで、優れた貯蔵安定性が維持されつつ、さらに接着発現性が向上する。特定の有機酸金属石鹼のみを用いる場合は、ケチミン化合物としては、 α 位が3級炭素であるケトンから合成される立体障害の特に大きなケチミン化合物を用いると、貯蔵安定性を維持しつつ、接着発現性を向上させることができる。

【0010】本発明に用いる加水分解性物質とは、少なくとも1個の炭素数1~5のアルコール分子を加水分解反応により放出する化合物である。このような化合物として、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；トリメチルエステル、オルト巣酸エチル、ジエチルアリルエステル、トリアリルエステル等のオルト巣酸エステル類が挙げられる。上記加水分解性物質の分子量は500以下である。この範囲であれば、得られる本発明の組成物の貯蔵安定性が優れるからである。このような加水分解性物質としては、市販品を利用することができ、例えば、KBE-1003、KBM-1003、KBC-1003(以上、信越化学社製)、A-187(日本ユニカ社製)、パーマフローOF(バイエル社製)、等が挙げられる。

4

【0011】一般に有機溶剤を含有する溶剤系接着剤組成物では、有機溶剤の希釈効果により、貯蔵安定性が向上する。しかし、有機溶剤を含有することで、硬化性が低下する。また、アルコールは、反応機構は不明であるが、エポキシ樹脂の硬化反応を促進する働きをもつ。しかし、アルコールを配合したエポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性は低い。一方、本発明に用いられる上記特定の加水分解性物質は有機溶剤としての性質を有し、かつ、周囲の水分を吸収することで、加水分解しアルコールを放出する。このため、上記特定の加水分解性物質を含有する本発明の組成物は、有機溶剤の希釈効果により貯蔵安定性が向上し、また、加水分解性物質が加水分解して放出するアルコールによりエポキシ樹脂の硬化反応が促進されるという両方の効果が得られる。このような本発明の組成物は、硬化反応が促進されるため一般の溶剤系接着剤に比べ、接着発現性に優れる。本発明の組成物の貯蔵中においては、上記加水分解性物質は加水分解せず上記アルコールは発生していないので、貯蔵安定性に悪影響を与えない。

【0012】本発明に用いる有機酸金属石鹼とは、分子中に7A族から5B族までの遷移金属を含む有機酸からなる金属石鹼である。このような有機酸金属石鹼を含有する本発明の組成物は、周囲から水分をえると有機酸金属石鹼が組成物中に含有される潜在性硬化剤であるケチミン化合物の分解を促進するとともに、分解後生成するアミンとエポキシ樹脂の反応を促進するため、使用時、接着発現性に優れる。一般に、金属塩は金属の活性からエポキシ樹脂の硬化促進剤として働くが、配合しすぎれば貯蔵安定性を低下させる。しかし、後述するように、上記有機酸金属石鹼を、 α 位が2級あるいは3級の炭素であるケトンから合成される立体障害のあるケチミン化合物と前記特定の加水分解性物質と共に配合すれば、ケチミン化合物の持つ立体障害と前記特定の加水分解性物質の希釈効果により、これらの成分を含有する組成物の貯蔵安定性の低下は少ない。また、上記特定の有機酸金属石鹼は、炭素鎖の存在により分子内に含まれる遷移金属の活性が抑制されることからも、得られる組成物の貯蔵安定性は維持される。前記特定の加水分解性物質を配合せず、上記特定の有機酸金属石鹼のみで、エポキシ樹脂、ケチミン化合物と共に用いる場合は、有機酸金属石鹼に含まれる遷移金属の活性と貯蔵安定性とのバランスをとるために、 α 位が3級の炭素であるケトンから合成される立体障害の特に大きなケチミン化合物を用いるのが好ましい。このようなケチミン化合物を選択することより、得られる組成物は、有機酸金属石鹼によるケチミンの分解促進およびエポキシ樹脂と分解生成物のアミンとの反応促進効果と、貯蔵安定性の効果とのバランスがとれた組成物となる。

【0013】7A族から5B族までの遷移金属と塩をつくる有機酸の炭素数は4~12である。炭素数が4未満

では、結合する遷移金属の活性が強い今まで、得られる本発明の組成物の貯蔵安定性が特に良好とはならない。炭素数が12超であると、分子中で炭素鎖の占める割合が大きくなり、遷移金属の活性が小さくなり、ケチミン化合物の分解や、ケチミン化合物の分解により生成したアミンとエポキシ樹脂との反応触媒としての働きが十分ではなくなる。7A族から5B族までの遷移金属と塩をつくる炭素数4~12の有機酸としては、吉草酸、カブロン酸、カブリル酸、オクチル酸、カブリン酸、ナフテン酸等が挙げられる。7A族から5B族までの遷移金属としては、例えば、7A族のMn、8族のFe、Co、Ni、1B族のCu、Ag、2B族のZn、4B族的Sn、Pb、5B族的Bi等が挙げられる。具体的には、オクチル酸錫、オクチル酸ビスマス、オクチル酸鉛、オクチル酸マンガン、オクチル酸亜鉛、オクチル酸コバルト、ナフテン酸マンガン等が挙げられる。このような有機酸金属石鹼としては市販品を利用することもでき、例えば、ニッカオクチックスSn 28%、ニッカオクチックスBi 38%、ニッカオクチックスPb 38%、ニッカオクチックスMn 8%、ニッカオクチックスZn 18%（以上、日本化学産業社製）等を示すことができる。

【0014】本発明の組成物に配合されるエポキシ樹脂は、1分子中に少なくとも2個エポキシ基を持つボリエポキシ化合物であれば、特に制限はない。例えばビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びその誘導体、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、あるいは、東レチオコール社製のフレップ10等に代表される骨格に硫黄原子を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうちビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、汎用のエポキシ樹脂として好適に用いられる。また、骨格に硫黄原子を有するエポキシ樹脂は、得られる本発明の組成物が湿潤面への接着性に優れるので好適に用いられる。

尚、本発明で用いることのできる骨格に硫黄原子を有するエポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂主鎖に硫黄原子を有するエポキシ樹脂のことである。具体例としては、東レチオコール社製のフレップシリーズが挙げられる。

【0015】本発明に用いるケチミン化合物は、分子内に少なくとも2個のケチミン基を持つケチミン化合物である。この中でも、接着発現性向上のために併用する前記特定の加水分解性物質、および／または、特定の有機酸金属石鹼により、用いるケチミン化合物の好ましい分子構造が異なる。すなわち、

① 特定の加水分解性物質のみを用いる場合は、ケチミン化合物は特に限定されず、従来公知のケチミン化合物を用いる事ができる。ケチミン窒素の α 位の炭素原子は

1級、2級あるいは3級炭素のいずれであってもよい。
② ケチミン化合物として、 α 位の炭素原子が2級あるいは3級であるケトンから合成されたケチミン化合物を用いる場合は、上記①に記載のように、特定の加水分解性物質のみでも接着発現性が向上するという効果は得られるが、特定の加水分解性物質に加え、特定の有機酸金属石鹼を併用すると、さらに貯蔵安定性、接着発現性が向上する。

③ 特定の有機酸金属石鹼のみを用いる場合は、ケチミン化合物は立体障害の特に大きなものが好ましく、 α 位の炭素原子が3級であるケトンから合成されたケチミン化合物が好適である。

【0016】① 特定の加水分解性物質のみを配合する場合に用いることのできるケチミン化合物は、特に限定されず、従来公知のケチミン化合物を用いることができる。このようなケチミン化合物には、 α 位が1級、2級、あるいは3級炭素原子のケトンから合成されたものが含まれる。ケトンとしては、特に限定ではなく、 α 位が1~3級炭素である如何なるケトンも利用可能であるが、例えば、カルボニル基に結合する置換基としては、炭素数1~10のアルキル基またはフェニル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。具体的には、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、メチルセチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等が例示される。ポリアミンとしては、特に限定ではなく、いかなるポリアミンも利用可能であり、例えば、X-(NH₂)_mで表されるポリアミン等が例示される。式中、XはO、S、Nを有する基も含む有機基を表し、mは2以上の整数を表す。ポリアミンとしては市販品を利用ることができ、例えば、サンマイドD-15A、サンマイドD-20A、サンマイドX-13A（三和化学（株）社製）等が挙げられる。ケチミン化合物は、上述のケトンとポリアミンを無溶媒下、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒存在下、加熱環流させ、脱離してくる水を共沸により除きながら反応させることで得られる。ケチミン化合物は、水分のない状態では安定に存在するが、水分により第一級アミンになるので、潜在性硬化剤として機能する。ケチミン化合物により、本発明の組成物の貯蔵安定性を高めることができる。このようなケチミン化合物と、上記特定の加水分解性物質と、エポキシ樹脂とともに含有する本発明の組成物は、ケチミン化合物が潜在性硬化剤であることと加水分解性物質の有機溶媒としての希釈効果とにより貯蔵安定性に優るとともに、ケチミン化合物の硬化剤としての働きと、加水分解性物質の加水分解反応により放出されるアルコール分子によるエポキシ樹脂の硬化反応の促進により、接着発現性にも優れる。このようにして得られる本発明の組成物は、硬化後の硬化物がエポキシ樹脂本来の構造強度をもつ。

40
30
20
10

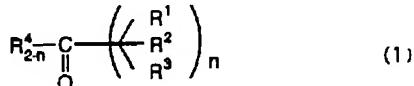
50

【0017】エポキシ樹脂に、上述のケチミン化合物、および、前記特定の加水分解性物質を含有する本発明の組成物におけるケチミン化合物の配合量は、当量比で、(ケチミン化合物のイミノ基)／(エポキシ樹脂中のエポキシ基)が0.5～2.0であり、0.8～1.2であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性、接着発現性に優れる。また、上記特定の加水分解性物質の配合量は、上記エポキシ樹脂100重量部に対し、1～30重量部であり、10～20重量部であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性に優れ、接着発現性に優れる。

【0018】② 前記 α 位の炭素原子が2級あるいは3級であるケトンから合成されたケチミン化合物とは、少なくとも1個の α 位の炭素が、2級あるいは3級炭素であるケトンから合成される化合物である。少なくとも1個の α 位の炭素が2級炭素であるケトンとしては、メチルイソプロピルケトン、プロピオフェノン、ジイソプロピルケトン、ベンゾフェノン等が挙げられる。少なくとも1個の α 位の炭素が3級炭素であるケトンとしては、下記式(1)で表される化合物が好ましい。

【0019】

【化1】



【0020】式中、

R¹：炭素数1～6のアルキル基からなる群から選ばれるいざれか1つ

R²：メチル基またはエチル基

R³：メチル基またはエチル基

R⁴：メチル基

n：1または2

【0021】このようなケトンとしては、具体的には、ジセーブチルケトン、メチルセーブチルケトン等が挙げられる。ケトンとして α 位が3級炭素であるケトンを用いると、このようなケトンから合成されるケチミン化合物とエポキシ樹脂を含有する配合物の貯蔵安定性と硬化性のバランスが特に優れているので好ましい。

【0022】ケチミン化合物のもうひとつの原料であるポリアミンとしては、 α 位がメチレンであるアミノ基を分子内に少なくとも2個以上有するポリアミンを用いるのが好ましい。このようなポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルビペラジン、1,2-ジアミノプロパン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、サンテクノケミカル社製のジェファーミンEDR148に代表されるポリエーテル骨格のジ

アミン、デュポン・ジャパン社製のMPMD等の脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシリアルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシリアルアミン、三井東圧化学(株)製のNBDAに代表されるノルボルナン骨格のジアミン；メタキシリレンジアミン；ポリアミドの分子末端にアミノ基を有するポリアミドアミン；が挙げられる。これらの中でも特に、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、メタキシリレンジアミン、ポリアミドアミンは、これらを用いて合成したケチミンと、前記イソシアネート基含有化合物との組成物が、貯蔵安定性に優れるうえ、硬化性に特に優れることから特に好ましい。

【0023】 α 位が2級炭素のケトンから合成されるケチミン化合物としては、上記ポリアミンのそれぞれと、メチルイソプロピルケトン、プロピオフェノン、ジイソアプロピルケトン、ベンゾフェノン等のそれぞれのケトンとを組み合わせて得られるケチミン化合物が好適に例示される。 α 位が3級炭素のケトンから合成されるケチミン化合物としては、上記ポリアミンのそれぞれと、メチルセーブチルケトン、ジセーブチルケトン等のそれぞれのケトンとを組み合わせて得られるケチミン化合物が好適に例示される。このうち、上記ポリアミンとメチルイソプロピルケトン、メチルセーブチルケトンから合成されるケチミン化合物が硬化速度と貯蔵安定性のバランスが特に優れる。また、上記ケトンと1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、メタキシリレンジアミン、ポリアミドアミンから合成されるケチミン化合物も、硬化速度と貯蔵安定性のバランスに特に優れるが、その中でも特に硬化性に優れる。

【0024】具体的には、サンテクノケミカル社製のポリエーテル骨格のジアミンであるジェファーミンEDR148とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、ジェファーミンEDR148とメチルセーブチルケトンから得られるもの、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンとメチルセーブチルケトンから得られるもの、三井東圧化学(株)製のNBDAとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、NBDAとメチルセーブチルケトンから得られるもの、三菱ガス化学社製のMXDAとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、三菱ガス化学社製のMXDAとメチルセーブチルケトンから得られるもの、三和化学社製のX2000とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、三和化学社製のX2000とメチルセーブチルケトンから得られるもの、等が例示される。これらの中でも、特に三井東圧化学(株)製のNBDAとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、NBDAとメチルセーブチルケトンから得られるもの、1,3-ビス

アミノメチルシクロヘキサンとメチルイソプロピルケトンから得られるものは、硬化性に優れる。また、X2000とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、X2000とメチル α -ブチルケトンから得られるものは、湿潤面への接着性に優れる。

【0025】上述の、 α 位が2級あるいは3級炭素であるケトンと、 α 位がメチレンであるアミノ基を分子内に少なくとも2個以上有するポリアミンとを反応させて得られるケチミン化合物は、前記のケトンとポリアミンを無溶媒下、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒存在下、加熱攪拌させ、脱離してくる水を共沸により除きながら反応させて得られる。

【0026】ケトン炭素の α 位に置換基を持つケトンと、 α 位がメチレンであるアミノ基を2個以上有するポリアミンとを反応させて得られるケチミン化合物は、ケチミン基の2重結合の近くに嵩高い基を有するので硬化速度と貯蔵安定性という相反する特性を満たす。特に、 α 位が3級炭素であるケトンから合成されるケチミン化合物では、ケチミン基の2重結合近くの立体障害が特に大きく、貯蔵安定性が特に優れる。一方、該ケチミン化合物を含有する本発明の組成物は、空気中に出すと湿氣である小さい水分子が置換基の立体障害を受けることなく容易にケチミン窒素を攻撃するため、加水分解が容易に進行し硬化反応が起こる。このようなケチミン化合物を、エポキシ樹脂に配合し、さらに、前記特定の加水分解性物質を配合すると、前述のように、加水分解性物質の希釈効果により、得られる組成物の貯蔵安定性はさらに向上し、同時に加水分解性物質が加水分解により放出するアルコールにより接着発現性も向上する。さらに、前記特定の有機酸金属石鹼を配合すると、有機酸金属石鹼の分子内の遷移金属の活性が、ケチミン化合物のもつ立体障害と、特定の加水分解性物質の希釈効果により抑制されるため、得られる組成物の貯蔵安定性は低下せず維持されつつ、有機酸金属石鹼の反応触媒としての働きにより、接着発現性をさらに向上させることができ好ましい。

【0027】エポキシ樹脂に、上述のケチミン化合物、前記特定の加水分解性物質、および、前記特定の有機酸金属石鹼を含有する本発明の組成物におけるケチミン化合物の配合量は、当量比で、(ケチミン化合物のイミノ基) / (エポキシ樹脂中のエポキシ基) が0.5~2.0であり、0.8~1.2であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性、接着発現性に優れる。特定の加水分解性物質の配合量は、上記エポキシ樹脂100重量部に対し、1~30重量部であり、10~20重量部であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性に優れ、接着発現性に優れる。特定の有機酸金属石鹼の配合量は、上記エポキシ樹脂100重量部に対し、1~10重量部であり、0.1~1.0重量部であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性に優れ、接着発現

性に優れる。

【0028】③ 特定の有機酸金属石鹼のみを配合する場合に用いることのできるケチミン化合物は、立体障害の特に大きなものが好ましく、 α 位の炭素原子が3級であるケトンから合成されたケチミン化合物が好適である。このような立体障害の大きなケチミン化合物としては、上述の α 位の炭素原子が3級であるケトンから合成されたケチミン化合物と同様のものが用いられる。このような立体障害の大きなケチミン化合物は、ケチミン窒素が置換基で保護されているため、すなわち、立体障害のために、その塩基性が大幅に弱まっている。そのため、このようなケチミン化合物を含有する本発明の組成物は、特定の加水分解性物質を含有せず、特定の有機酸金属石鹼を含有していても、貯蔵中、有機酸金属石鹼の硬化促進効果は抑制され、貯蔵安定性は良好に維持される。使用時には、本発明の組成物は、有機酸金属石鹼が有する遷移金属によるエポキシ樹脂の硬化反応を促進させる効果により接着発現性に優れる。

【0029】エポキシ樹脂、上述の立体障害の大きいケチミン化合物に、特定の加水分解性物質を含有せず、特定の有機酸金属石鹼のみを含有する本発明の組成物におけるケチミン化合物の配合量は、当量比で、(ケチミン化合物のイミノ基) / (エポキシ樹脂中のエポキシ基) が0.5~2.0であり、0.8~1.2であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性、接着発現性に優れる。特定の有機酸金属石鹼の配合量は、上記エポキシ樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部であり、0.1~1.0重量部であるのが好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性に優れ、接着発現性に優れる。

【0030】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、硬化促進剤を配合してもよい。硬化促進剤としては、アリリン酸エステル類が非常に効果的である。アリリン酸エステル類は、エポキシ樹脂を含有する組成物の貯蔵中、該組成物に増粘その他悪影響を及ぼさないからである。本発明で用いるアリリン酸エステル類としては、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、テトラフェニルジプロビレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトリルジホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトリルジホスファイト、トリス(2,4-ジ- α -ブチルフェニル)ホスファイト、水

11

添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等のトリエステル体が挙げられる。また、これらのトリエステル体を部分的に加水分解したジー、あるいはモノエステル体も例として挙げられる。このうち、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等は、特に促進効果が高く、好適に用いられる。これらの亜リン酸エステル体のうち、トリエステル体を用いる場合、その添加量は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上であり、好ましくは0.005~1.0mol%である。またトリエステル体を部分的に加水分解したジー、あるいはモノエステル体を用いる場合は、添加量は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005~5.0mol%、好ましくは、0.005~1.0mol%である。0.005mol%より少ないと促進剤としての効果が無く、一方ジエステル体の添加量が5.0mol%より多いと貯蔵安定性を悪くする。また本発明の組成物は、促進剤として、亜リン酸エステル以外の促進剤を含んでいてもよい。

【0031】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤を含有してもよい。充填剤を含有することにより、粘度の調整が可能であり、また、良好な貯蔵安定性を得ることができる。充填剤としては、各種形状の有機または無機のものがあり、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ；けいそう土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；あるいはカーボンブラック、あるいはこれらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル処理物等が挙げられる。充填剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して20~200重量部が好ましく、50~150重量部がより好ましい。200重量部超では、粘度が高くなり作業性が悪くなる。また、20重量部未満では、得られる本発明の組成物が低粘度となり、被着体に塗布後、液垂れがおこりやすくなってしまう。

【0032】本発明の組成物は、上記必須の成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに、可塑剤、チクソトロビ一付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帶電防止剤、難燃剤、接着付与剤、分散剤、溶剤等を配合してもよい。

【0033】本発明に用いることができる可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノ-

12

ル酸メチル；リン酸トリクリジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が用いられる。これらの可塑剤は、単独でも、2種以上を混合して使用してもよい。

【0034】本発明に用いることができるチクソトロビ一授与剤としては、エアロジル(日本エアロジル(株)製)、ディスパロン(楠本化成(株)製)を、また帶電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物を挙げができる。

【0035】本発明に用いることができる顔料には、無機顔料と有機顔料とがあり、無機顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等を挙げができる。本発明に用いることができる有機顔料としては、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0036】本発明に用いることができる老化防止剤としては、ヒンダードフェノール系等の化合物が挙げられる。本発明に用いることができる酸化防止剤としては、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)、等を挙げができる。本発明に用いることができる難燃剤としては、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルブロマイド-ポリエーテル、臭素化ポリエーテル等が挙げられる。本発明に用いることができる接着付与剤としては、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0037】本発明の組成物の製造方法は、特に限定されないが、好ましくは上述の各成分を減圧下、あるいは窒素雰囲気下に、混合ミキサー等の攪拌装置を用いて十分混練し、均一に分散させてエポキシ樹脂接着剤組成物とするのがよい。

【0038】このようにして得られる本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、かつ、硬化反応が速く接着発現性に優れる。また、エポキシ樹脂が本来もつ構造強度を有する。従って、本発明の上記組成物は、土木建築用接着剤として、構造強度を特に必要とする用途に好適に使用することができる。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1~6、比較例1~5)表1に示す配合で化合物を配合し組成物を得た。得られた組成物について、粘度上昇率(貯蔵安定性)、接着強さ(接着発現性)を測定し評価した。

50 【0040】

【表1】

表 1

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
沈降性炭酸カルシウム	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
重質炭酸カルシウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ケチミン化合物A	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
ケチミン化合物B							24	24			
加水分解性物質A	5		5				20				
加水分解性物質B		5									
加水分解性物質C			5								
加水分解性物質D				5							
加水分解性物質E					5						
トルエン									5		
メチルイソプロピルケトン									5		
メタノール										5	
初期粘度 (Pa·s)	9.6	9.5	9.6	10.0	9.0	12.0	12.0	17.0	16.0	17.0	15.0
貯蔵後粘度 (Pa·s)	18.0	19.0	19.0	20.0	17.5	30.0	1100	固化	22.5	26.5	固化
粘度上昇率	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	2.5	8.2	-	1.6	1.6	-
4点曲げ試験 20°C × 55%rh × 24h[N/mm²]	7.8	6.9	7.4	6.8	6.1	6.3	8.5	6.9	未硬化	未硬化	7.2
20°C × 55%rh × 72h[N/mm²]	8.9	7.5	8.0	7.5	6.9	7.2	9.6	8.7	2.6	3.6	7.5

表中、化合物の単位は重量部である。

【0041】<表中の各成分>

エポキシ樹脂：YD-128、東都化成社製
 ケチミン化合物A：ノルボルナンジアミンとメチルイソプロピルケトンとから誘導されるケチミン化合物
 ケチミン化合物B：H-3、油化シェル社製
 加水分解性物質A：ビニルトリエトキシシラン
 加水分解性物質B：ビニルトリメトキシシラン
 加水分解性物質C：ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン
 加水分解性物質D： γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
 加水分解性物質E：オルソ巣酸メチル
 沈降性炭酸カルシウム：カルファイン200、丸尾カルシウム社製
 重質炭酸カルシウム：スーパーS、丸尾カルシウム社製

【0042】1) 粘度上昇率

初期粘度：配合直後に測定した組成物の粘度

* 貯蔵後粘度：配合後組成物を70°Cで1日貯蔵した後の粘度

粘度上昇率：貯蔵後粘度を初期粘度で割った値

2) 接着強さ

JIS R 5201の試験体の作り方に準拠して、モルタル2片を実施例、比較例で得られた組成物で接着させ試験体を作成した。20°C、55%rhで1日養生後と、3日養生後の試験体について、JIS A 6024 4.7.5に記載の方法に準拠して4点曲げ試験を行い接着強さを測定した。

【0043】(実施例7~11、比較例6~10)表1に示す配合で化合物を配合し組成物を得た。得られた組成物について、粘度上昇率(貯蔵安定性)、接着強さ(接着発現性)を測定し評価した。

【0044】

【表2】

	実 施 例							比 較 例				
	7	8	9	10	11	12	13	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
沈降性炭酸カルシウム	1 70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
重質炭酸カルシウム	2 70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ケチミン化合物C	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	10
ケチミン化合物B									24			
有機酸金属石鹼A	1.0						1.0	1.0				
有機酸金属石鹼B		1.0								0.05		
有機酸金属石鹼C			0.7								11	1.0
有機酸金属石鹼D				3.1								
有機酸金属石鹼E					1.4							
加水分解性物質B						5.0	20.0					
初期粘度 (Pa·s)	168	163	154	150	166	100	70	150	170	160	170	330
貯蔵後粘度 (Pa·s)	300	320	276	288	288	140	60	230	固化	255	1200	500
粘度上昇率	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.4	1.1	1.5	-	1.6	7.1	1.5
4点曲げ試験 20°C×55%rh×24h[N/mm²]	8.9	4.5	2.5	1.8	2.3	7.5	6.8	未硬化	7.5	未硬化	8.6	未硬化
20°C×55%rh×72h[N/mm²]	8.6	7.5	8.5	7.6	6.5	8.5	7.3	未硬化	8.6	1.5	9.0	1.3

表中、化合物の単位は重量部である。

【0045】<表中の各成分>

エポキシ樹脂：YD-128、東都化成社製

ケチミン化合物C：メタキシリレンジアミンとメチルチーブルケトンとから誘導されるケチミン化合物

ケチミン化合物B：H-3、油化シェル社製

有機酸金属石鹼A：オクチル酸スズ、ニッカオクチックスSn28%（日本化学産業社製）

有機酸金属石鹼B：オクチル酸ビスマス、ニッカオクチックスBi38%（日本化学産業社製）

有機酸金属石鹼C：オクチル酸鉛、ニッカオクチックスPb38%（日本化学産業社製）

有機酸金属石鹼D：オクチル酸マンガン、ニッカオクチックスMn8%（日本化学産業社製）

* 有機酸金属石鹼D：オクチル酸亜鉛、ニッカオクチックスZn18%（日本化学産業社製）

20 沈降性炭酸カルシウム：カルファイン200、丸尾カルシウム社製

重質炭酸カルシウム：スーパーS、丸尾カルシウム社製

【0046】

【発明の効果】本発明の一液エポキシ樹脂接着剤組成物は、貯蔵安定性が良好で、使用時、硬化反応が速く接着発現性に優れる。硬化後の硬化物は構造強度に優れる。従って、本発明の一液エポキシ樹脂接着剤組成物は、コンクリート、木材、金属等の接着剤として有効に使用され得る。

*30

フロントページの続き

(72)発明者 足立 直也

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 奥平 浩之

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

F ターム(参考) 4J036 AB01 AB02 AB09 AD08 AH05

AJ19 DC28 DD07 FA01 FA10

GA11 GA12 GA13 GA28 JA06

4J040 EC031 EC061 EC071 EC091

EC171 EC251 EC281 HB24

HB31 HC16 HD31 HD35 HD36

HD37 JA12 KA16 KA17 LA05